Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von Phenolcarbonsäuren und von zweiwertigen Phenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

FRITZ WENGER
aus Marburg.

MARBURG 1928
BUCHDRUCKEREI BAUER

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 16. Mai 1928.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0038

Theoretischer Teil.

Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von Phenolcarbonsäuren.

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildete ein Konstitutionsproblem der Salicylsäure-Chemie. Und zwar handelte es sich hierbei um eines der merkwürdigen phosphorhaltigen Derivate von Phenolcarbonsäuren, die diese bei der Einwirkung von Phosphorchloriden liefern.

Für eines derselben, das Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid, hatte in neuerer Zeit L. Anschütz[1]) den Konstitutionsbeweis erbringen können. Im Anschluß an diese Arbeit wandte sich das Interesse den Produkten gemäßigter und energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure zu.

Im ersten Falle findet eine Umsetzung statt, die nach R. Anschütz[2]) im Sinne folgenden Schemas verläuft:

A) $C_6H_4\begin{cases}(1).COOH\\(2).OH\end{cases} + PCl_5 \xrightarrow[\text{gew. Temp.}]{} C_6H_4\begin{cases}(1)\ COCl\\(2)\ OPOCl_2\end{cases} + 2\ HCl.$

Aus der genannten Arbeit von L. Anschütz ergibt sich, daß dem Reaktionsprodukt in der Tat die ihm zugeschriebene Konstitution zukommt. Größere Schwierigkeiten bereitete jedoch die Aufklärung des Körpers, der bei energischer Einwirkung von zwei Molekülen Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure gebildet wird:

B) $C_6H_4\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ OH\end{cases} + 2\ PCl_5 \xrightarrow{165°} C_7H_4O_2PCl_5 + 2\ HCl + POCl_3$

Für diese Verbindung $C_7H_4O_2PCl_5$ kamen folgende Formeln in Betracht:

I. $C_6H_4\begin{cases}(1).CCl_2-O\\(2).O-PCl_3\end{cases}$ II. $C_6H_4\begin{cases}(1).CCl_3\\(2).OPOCl_2\end{cases}$ III. $C_6H_4\begin{cases}(1).COCl\\(2).OPCl_4\end{cases}$

1) A. **439,** 265 (1924).
2) A. **346,** 286 (1906).

L. Anschütz war es gelungen nachzuweisen, daß Formel III mit an Gewißheit grenzender Wahrscheinlichkeit die zutreffende ist. Mir fiel es zu, die letzte Möglichkeit eines Zweifels zu beseitigen, indem ich die von dem genannten Autor ausgeführten Versuche auf die 3,5-Dichlorsalicylsäure übertrug. Welche Gründe hierfür maßgebend waren und wie hierbei verfahren wurde, darüber soll später noch eingehend berichtet werden.

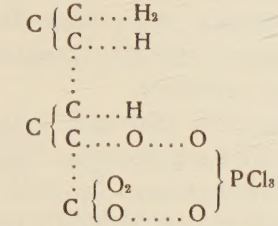
Die Umsetzung zwischen Salicylsäure und Phosphorpentachlorid hat seit etwa siebzig Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Unter denjenigen, die sich diesem Problem widmeten, findet man einige Forscher von glänzendem Namen. Eingeleitet werden diese Untersuchungen durch Arbeiten, die im Laboratorium von Charles Gerhardt[1]) entstanden. Er sowohl wie seine Schüler Chiozza[2]) und Drion[3]) beschäftigten sich zu Anfang der 50er Jahre des vorigen Jahrhunderts mit der Umsetzung zwischen Gaultheria-Öl und Phosphorpentachlorid. Einige Zeit später benutzten Kolbe und Lautemann[4]), ebenso Kekulé[5]) zum Studium dieser Reaktion als Ausgangsmaterial die Salicylsäure selbst. Die damals vorherrschende Meinung war, daß die bei dieser Umsetzung entstehende Verbindung das Salicylsäurechlorid darstelle; denn sie lieferte bei der Einwirkung von Wasser Salicylsäure und von Alkoholen die entsprechenden Ester, also Reaktionsprodukte, die das Salicylsäurechlorid unter den angegebenen Bedingungen hätte geben müssen.

Eine gegensätzliche Ansicht in dieser Frage äußerte der englische Forscher A. S. Couper in "The Edinburgh new Philosophical Journal 1858, Vol. III New Series", Seite 213 bis 218, die er auch in seinen in demselben Jahre erschienenen Darlegungen "Sur une nouvelle Théorie chimi-

1) A. **89**, 363 (1854); C. r. **38**, 34.
2) A. **83**, 317 (1852); C. r. **34**, 850.
3) A. **92**, 314 (1854); C. r. **39**, 124.
4) A. **115**, 183 (1860).
5) A. **117**, 146 (1861).

que“ [1]) wiederholt. Der Reaktionsmechanismus läuft nach seiner Meinung darauf hinaus, daß als Endprodukt das „Terchlorophosphate of salicylic acid“ gebildet wird, dem er folgende Konstitution zuschreibt:

IV.



R. Anschütz,[2]) der die Einwirkung von Phosphorchloriden auf Salicylsäure und substituierte Salicylsäuren einem eingehenden Studium unterwarf, übertrug diese Formel auf die heutige Schreibweise und kam so zu nachstehendem Formelbild, das ein heterocyklisches Ringsystem darstellt:

V. $C_6H_4\begin{cases}(1)\,.\,CO_2\\(2)\,.\,O\end{cases}>PCl_3$

Als nun R. Anschütz und Mitarbeiter die Aufklärung dieser Verbindung in Angriff nahmen, kamen sie zu der Auffassung, daß entgegen der Ansicht Coupers dem fraglichen Körper folgende Konstitution zukommen müsse:

VI. $C_6H_4\begin{cases}(1)\,.\,COCl\\(2)\,.\,OPOCl_2\end{cases}$

Gestützt wurde diese Meinung noch in anschaulicher Weise durch die gemeinschaftlich mit G. D. Moore[3]) angestellten Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m- und p-Oxybenzoesäure, bei denen eine Ringbildung und mithin bicyklische Formeln (entsprechend V) wohl gänzlich ausgeschlossen sind.

Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit von Formel VI hat kürzlich L. Anschütz[4]) erbracht. Er konnte nämlich zeigen, daß dem Reaktionsprodukt aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid, aus dem die in Rede stehende Ver-

1) C. r. **46,** 1107 (1858), A. **109,** 369 (1859).
2) A. **346,** 288 (1906).
3) A. **239,** 333 (1887).
4) A. **439,** 265 (1924).

bindung durch Addition von einem Molekül Chlor entsteht, die unter VII aufgeführte Formel zukommt:

VII. $C_6H_4\begin{cases}(1)\,.\,COCl\\(2)\,.\,OPO\end{cases}$

Aus einem Körper von dieser Konstitution kann aber durch Chloranlagerung nur die durch Formel VI wiedergegebene Verbindung entstehen.

Die Verbindung VI wäre also entsprechend der ihr bereits von R. Anschütz beigelegten Benennung als o-Chlorcarbonyl-phenyl-phosphorsäure-dichlorid anzusprechen. Nach der im Beilstein-Werk jetzt üblichen Bezeichnungsweise ergäben sich für den Körper die Namen Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid oder [2-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid, statt deren L. Anschütz[1]) den Trivialnamen Phosphosal-chlorid vorgeschlagen hat.

Setzt man nun das Phosphosalchlorid unter energischen Versuchsbedingungen mit einem zweiten Molekül Phosphorpentachlorid um, so entsteht, wie aus Kombination der Gleichungen A und B hervorgeht, ein Körper von der Summenformel $C_7H_4O_2Cl_5P$.

R. Anschütz, der dies zuerst beobachtete, hat zunächst die unter II und III aufgeführten Formeln in Betracht gezogen. Schießlich hat er sich jedoch für Formel II ausgesprochen. Hiernach verliefe die Reaktion entsprechend folgendem Schema:

C. $C_6H_4\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,OH\end{cases}\xrightarrow{PCl_5}C_6H_4\begin{cases}(1)\,.\,COCl\\(2)\,.\,OPOCl_2\end{cases}\xrightarrow[165°]{PCl_5}C_6H_4\begin{cases}(1)\,.\,CCl_3\\(2)\,.\,OPOCl_2\end{cases}$

Ein Beweis für diese Auffassung hatte sich freilich nicht erbringen lassen. Zudem war mit dieser Formel

1) A. **454**, 80 (1927). Von den dort aufgeführten Kurznamen führe ich noch die für folgende Verbindungen vorgeschlagenen an, wobei ich auf Hervorhebung der o-Stellung in den zugehörigen Formeln der Übersichtlichkeit wegen verzichte:

$(HO)_2OPO\,.\,C_6H_4\,.\,COOH$	Phosphosal.
$Cl_4PO\,.\,C_6H_4\,.\,COCl$	Ortho-phosphosal-chlorid.
$Cl_2OPO\,.\,C_6H_4\,.\,COCl$	Phosphosal-chlorid.
$OPO\,.\,C_6H_4\,.\,COCl$	Meta-phosphorisal-chlorid.

schlecht vereinbar, daß die Verbindung $C_7H_4O_2Cl_5P$ unter der Einwirkung von Wasser leicht eine Carboxylgruppe zurückbildet, was von einem Benzo-trichlorid-Abkömmling durchaus nicht zu erwarten war. Zur Aufklärung dieser Frage unternahm es daher L. Anschütz, die durch Formel III wiedergegebene Verbindung auf durchsichtigem[1]) Wege aufzubauen:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)\ COCl\\(2)\ OH\end{cases} + PCl_5 \xrightarrow{60^\circ} C_6H_4\begin{cases}(1)\ .\ COCl\\(2)\ .\ OPCl_4\end{cases}$$

War das Reaktionsprodukt identisch mit der aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid bei energischen Reaktionsbedingungen entstehenden Verbindung, so war nicht daran zu zweifeln, daß dieser nicht Formel II, sondern Formel III zukommen müsse.

Tatsächlich ergab ein Vergleich der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen eine Übereinstimmung der spektrochemischen Eigenschaften und der Siedepunkte. An einer genügenden Beweisführung fehlte lediglich, daß die so synthetisierten Verbindungen als Flüssigkeiten nicht so sicher zu identifizieren sind, wie dies bei festen Körpern durch Feststellung des Mischschmelzpunktes möglich ist.

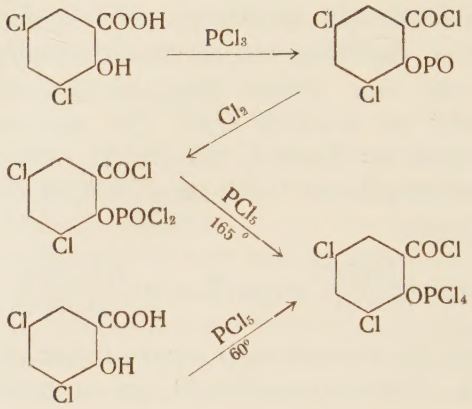
Auf Anregung von Herrn Dr. L. Anschütz unternahm ich es daher, diese Versuche in die Reihe der 3,5-Dichlorsalicylsäure zu übertragen, in der die fraglichen Substanzen feste Körper sind.

Die Durchführung dieses Vorhabens erforderte jedoch Abweichungen von dem Wege, den L. Anschütz bei der Salicylsäure selbst eingeschlagen hatte; sie sollen im Anschluß an das folgende Schema besprochen werden. Der Gedanke der Beweisführung wird durch diese Abweichungen keineswegs berührt.

---

1) Ein Benzo-trichlorid-Derivat konnte nicht entstehen, da bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde. Man ersieht dies schon daraus, daß Schischkoff und Rosing die Umwandlung von Benzoylchlorid in Benzotrichlorid durch PCl_5 bei 200° ausgeführt haben.

D.



Der übliche Weg zur Darstellung von Phosphosalchloriden, also von Verbindungen vom allgemeinen Typus

VIII. $Ar\langle^{COCl}_{OPOCl_2}$ [1])

aus der zugehörigen Säure und Phosphorpentachlorid war im Falle der 3,5-Dichlor-salicylsäure ausgeschlossen. Der Grund hierfür liegt in einer Gesetzmäßigkeit, die R. Anschütz[2]) und Mitarbeiter aufgefunden und folgendermaßen formuliert haben:

„o-Oxybenzoesäuren, bei denen die zweite o-Stellung in Bezug auf das Phenolhydroxyl substituiert ist, geben bei der Einwirkung von PCl_5 die freien Phenolcarbonsäurechloride."

Auch die Möglichkeit, auf das freie Phenolcarbonsäurechlorid Phosphoroxychlorid einwirken zu lassen, war aussichtslos, da Phosphoroxychlorid sich mit Salicylsäurechlorid nicht umsetzt, wie in neuerer Zeit L. Anschütz[3]) beim Studium der Umsetzung zwischen Salicylsäure und Phosphorpentachlorid feststellte.

Immerhin schien ein in Schema D angedeuteter Weg zur Darstellung des 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorids (IX) zum Ziel

1) Ar bedeutet in dieser Arbeit stets einen aromatischen Rest.
2) B. **30,** 221 (1897).
3) A. **439,** 270 (1924).

IX. $Cl_2\,[3,5]\,.\,Ar\begin{cases}(1)\,.\,COCl\\(2)\,.\,OPOCl_2\end{cases}$

zu führen, wobei die von R. Anschütz und H. Mehring[1]) bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 3,5-Dichlor-salicylsäure erhaltene Verbindung $C_7H_2Cl_3O_3P$ als Ausgangsmaterial in Frage kam. Dieser Verbindung kommt allerdings nicht die ringförmige Konstitution zu, die ihr die genannten Autoren beilegten:

X. $Cl_2\,[3,5]\,Ar\begin{cases}(1)\,.\,CO_2\\(2)\,.\,O\end{cases}>PCl$

Wie L. Anschütz gezeigt hat, ist ihr vielmehr folgende Formulierung zuzuerkennen:

XI. $Cl_2\,[3,5]\,Ar\begin{cases}(1)\,.\,COCl\\(2)\,.\,OPO\end{cases}$

Nach den Untersuchungen von R. Anschütz und Mitarbeitern war nun anzunehmen, daß sich die letztgenannte Verbindung durch Chloraddition in das gewünschte Ausgangsmaterial würde überführen lassen (vergl. Schema D). In der Tat gelang es, auf diese Weise das 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid darzustellen.

Die energische Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diesen Körper kann nun völlig analog wie bei dem entsprechenden Salicylsäure-Derivat zu folgenden Reaktionsprodukten führen:

XII. $Cl_2\,[3,5]\,Ar\begin{cases}(1)\,CCl_3\\(2)\,OPOCl_2\end{cases}$ XIII. $Cl_2\,[3,5]\,Ar\begin{cases}(1)\,.\,COCl\\(2)\,.\,OPCl_4\end{cases}$

Die Entscheidung dieser Frage wurde in Anlehnung an die Versuche von L. Anschütz in der Salicylsäurereihe durch Umsetzung von 3,5-Dichlor-salicylsäure-chlorid und Phosphorpentachlorid bei gelinden Reaktionsbedingungen herbeigeführt. Dabei kann nämlich nur Verbindung XIII entstehen. Bei Ausführung dieser Reaktion ist es nicht nötig, das 3,5-Dichlorsalicoyl-chlorid zu isolieren, wie aus der Inaugural-Dissertation von H. Mehring[2]) hervorgeht. An

1) A. **346**, 311 (1906).
2) Bonn 1896, Seite 24.

der Zwischenbildung des genannten Säurechlorids kann auch schon darum nicht gezweifelt werden, weil die phenolische Hydroxylgruppe durch ein o-ständiges Chlor-Atom geschützt ist.

Es hat sich nun gezeigt, daß die so erhaltene Substanz mit derjenigen identisch ist, die sich aus der Verbindung IX und Phosphorpentachlorid bei 165° bildet. Beide Substanzen schmelzen für sich und miteinander gemischt bei 102°—104°.

Mithin kommt auch der ersteren Verbindung die Konstitution zu, die durch Formel XIII wiedergegeben wird.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die bereits erwähnte Neigung zur Rückbildung einer Carboxylgruppe im besten Einklang steht mit den Eigenschaften, die man von einer derart konstituierten Verbindung erwarten sollte.

Es erhebt sich aber nun die Frage, ob es nicht möglich ist, eine Verbindung aufzubauen, die Formel II entspricht. Sie böte aus verschiedenen Gründen ein besonderes Interesse; so könnte man zum Beispiel von ihr aus zu dem bisher unbekannten o-Oxy-benzo-trichlorid gelangen, dessen Darstellung sich schon in systematischer Hinsicht lohnen dürfte. Es ließ sich annehmen, daß sich die Verbindung in einfacher Reaktion durch Chlorierung des o-Methyl-phenyl-phosphorsäure-dichlorids nach folgender Gleichung bilden würde:

$$\text{E.}\quad \mathrm{Ar}\begin{cases}(1)\ \mathrm{CH_3}\\(2)\ \mathrm{OPOCl_2}\end{cases} \xrightarrow{3\ \mathrm{Cl_2}} \mathrm{Ar}\begin{cases}(1)\ \mathrm{CCl_3}\\(2)\ \mathrm{OPOCl_2}\end{cases} + 3\ \mathrm{HCl}$$

Die in dieser Richtung unternommenen Versuche lieferten uneinheitliche Produkte. Hieran war auch durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unter Anwendung von Quarzgefäßen nichts zu ändern. Andererseits war es auch nicht möglich, aus der chlorierten Masse das gewünschte Benzotrichlorid-Derivat durch fraktionierte Destillation im Vakuum herauszuarbeiten.

Die Ursache, daß dieser Weg nicht zum Ziele führte, ist wohl darin zu suchen, daß die o-ständige -$OPOCl_2$-Gruppe die Chlorierung der Methylgruppe erschwert. Hierbei schei-

nen sowohl Schutzwirkungen als auch Nebenreaktionen eine Rolle zu spielen; jedenfalls erhält man aus den entstandenen Reaktionsprodukten nach erfolgter Verseifung o-Chlorbenzoesäure in mäßiger Menge, was darauf schließen läßt, daß das Chlor die substituierte Hydroxylgruppe vom Kern abgesprengt hat.

Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von zweiwertigen Phenolen.

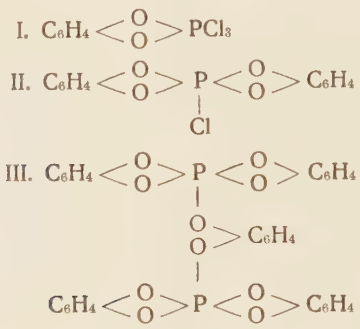
Die Umsetzung zwischen Salicylsäure und Phosphorpentachlorid ist verhältnismäßig sehr frühzeitig zum Gegenstand eingehender Studien gemacht worden. Dabei galt es, außergewöhnliche Schwierigkeiten zu überwinden, weil die gleichzeitige Anwesenheit des Carboxyls und der Phenolgruppe hier zu recht undurchsichtigen Umsetzungen Veranlassung gibt.

Wesentlich einfacher liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung anorganischer Säurechloride auf zweiwertige Phenole. Doch sind diese Reaktionen erst viel später untersucht worden, wobei gelegentlich auch der Wunsch maßgebend gewesen sein dürfte, die beim Studium dieser Vorgänge erhaltenen Aufschlüsse zum Verständnis der Umsetzungsweise von Phenolcarbonsäuren zu verwerten.

Die Autoren, die sich bisher mit der Einwirkung von anorganischen Säurechloriden auf zweiwertige Phenole beschäftigt haben, sind B. Scheid,[1]) ferner W. Knauer,[2]) ein Schüler von A. Michaelis, und gleichzeitig mit diesem Richard Anschütz und W. Posth.[3]) Bei diesen Versuchen kamen PCl_3, $POCl_3$ und $SOCl_2$ als Säurechloride zur Anwendung. In neuester Zeit haben dann L. Anschütz und W. Broeker[4]) die Reaktion zwischen Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid näher untersucht. Dabei ergab es

1) A. **218,** 207 (1883).
2) B. **27,** 2569 (1894).
3) B. **27,** 2751 (1894).
4) A. **454,** 87 (1927).

sich, daß je nach den Versuchsbedingungen folgende Verbindungen entstehen können:



Das unter II aufgeführte Reaktionsprodukt bietet insofern ein besonderes Interesse, als bei seinen durch Substitution asymmetrisch gemachten Abkömmlingen Spiranisomerie auftreten könnte, was wiederum Schlüsse auf die räumliche Anordnung der Valenzen des in dieser Verbindung vorhandenen Phosphoratoms zuließe.[1]) Meisenheimer[2]) hat diese Frage für Verbindungen vom Phosphoniumsalz-Typus in dem Sinne entschieden, daß die vier nichtionogenen Valenzen des elektropositiven Phosphoratoms tetraedrisch angeordnet sind, während die ionogene Bindung ohne räumliche Bedeutung ist. Da die Abkömmlinge der Säure $P(OH)_5$ ein elektronegatives Phosphoratom enthalten, dessen fünf nichtionogene Valenzen als gleichberechtigt zu betrachten sind, so ist die Möglichkeit, daß diese in einer Ebene liegen, von vornherein nicht von der Hand zu weisen. Denn eine gleichmäßige Gruppierung im Raum ist ausgeschlossen. Liegt jedoch eine Valenzverteilung im Sinne von Meisenheimer vor, so sollte sich diese durch die Feststellung von Spiranisomerie nachweisen lassen, die bei geeigneter Substitution des Di-

1) Vergl. L. Anschütz, A. **454,** 90, 91 und 94 (1927).

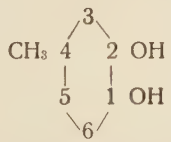
2) B. **41,** 3966, (1908); **44,** 356 (1911); A. **385,** 117, (1911); **397,** 273 (1913); **399,** 371 (1913); **449,** 213 (1926). Die Arbeiten von Meisenheimer betreffen zunächst Verbindungen vom Ammoniumsalz-Typus; später hat er auch Phosphoniumsalze in den Kreis seiner Untersuchungen einbezogen.

brenzcatechyl - phosphormonochlorids (Formel II) auftreten müßte.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, wurden daher solche Brenzkatechine mit Phosphorpentachlorid umgesetzt, bei denen mit der Entstehung asymmetrisch gebauter Reaktionsprodukte zu rechnen war. Dabei kamen solche Di-brenzcatechyl-phosphor-monochloride in Betracht, die Substituenten in folgenden Stellungen tragen:

a) in den Stellungen 3 und 3′
b) in den Stellungen 4 und 4′
c) in den Stellungen 3,4 und 3′,4′
d) in den Stellungen 3,5 und 3′,5′.

Als Versuchsmaterial diente mir in der Hauptsache das Homobrenzcatechin



das sich unschwer durch Reduktion nach Clemmensen aus Protocatechualdehyd erhalten läßt. Für die Überlassung großer Mengen dieses wertvollen Ausgangsmaterials bin ich sowohl Herrn Privatdozenten Dr. Krollpfeiffer, Direktor der Behringwerke A. G., wie auch der Vanillin-Fabrik G. m. b. H. in Hamburg zu großem Dank verpflichtet.

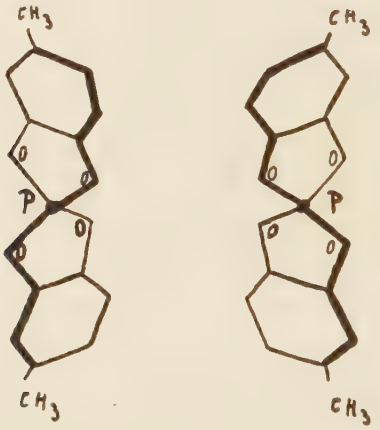
Weitere Versuche habe ich ausgeführt mit:

3,4-Benzo-brenzcatechin
(= β-Naphtho-hydrochinon, $C_{10}H_6[1,2](OH)_2$),
4-Nitro-brenzcatechin,
3-Nitro-brenzcatechin und
3,5-Dinitro-brenzcatechin.

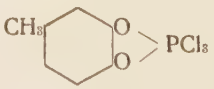
Zunächst sollen die am Homobrenzcatechin gemachten Beobachtungen eingehend besprochen werden. Über die durch Materialmangel und andere Umstände sehr erschwerten und daher viel weniger ausgedehnten Versuche mit anderen Brenzcatechinen werde ich hierauf zusammenfassend berichten.

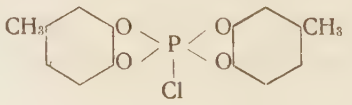
A) Versuche mit Homobrenzcatechin.

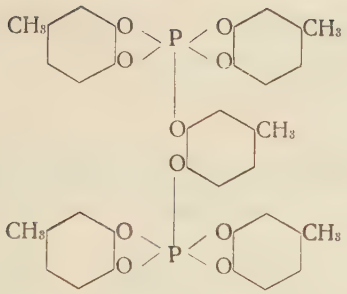
Als Ausgangsmaterial für die Prüfung auf Spiranisomerie sollte, wie erwähnt, das Di-homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid dienen. Die bei dieser Verbindung möglichen spiegelbildlichen Formen werden durch die nachstehende Zeichnung veranschaulicht:



Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Umsatz äquimolekularer Mengen von Phosphorpentachlorid und Homobrenzcatechin. Dabei war in Analogie zu den Versuchen von L. Anschütz und W. Broeker die Entstehung dreier Verbindungen zu erwarten, die denen unter I, II und III aufgeführten entsprechen sollten und infolgedessen folgendermaßen zu formulieren wären:

IV. 

V. 

VI. 

Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid (Formel IV).

Während sich das Brenzcatechyl-phosphor-trichlorid (Formel I) aus Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid glatt erhalten läßt, ist das Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid überraschenderweise auf analogem Wege bei entsprechenden Reaktionsbedingungen nicht zugänglich. Man erhält es dagegen aus dem im Laufe dieser Arbeit dargestellten Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid durch Chloraddition bei gewöhnlicher Temperatur nach folgendem Schema:

A. $CH_3 . C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PCl + Cl_2 = CH_3 . C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PCl_3$

Nebenbei sei erwähnt, daß das Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid in gleicher Weise erhalten werden kann, wie Knauer[1]) das niedere Homologe dargestellt hat. Allerdings verlaufen diese Umsetzungen nur glatt, wenn man die Versuchsbedingungen des genannten Autors wesentlich abändert. Auch vermag es wie das Brenzcatechyl-phosphor-monochlorid Schwefel[2]) zu addieren:

B. $CH_3 . C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PCl + S = CH_3 . C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PSCl$

Ein Versuch, in gleicher Weise Selen anzulagern, schlug jedoch fehl.

Mit Methylanilin reagiert das Homobrenzcatechyl-phosphormonochlorid sofort unter Abscheidung von Methylanilin-

1) B. **27**, 2569 (1894).

2) Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von L. Anschütz und W. Broeker.

hydrochlorid. Das dabei zu erwartende Reaktionsprodukt $CH_3 . C_6H_3O_2PN(CH_3)C_6H_5$ wurde jedoch nicht in völlig reinem Zustand isoliert.

Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid (FormelV).

Das Di-brenzcatechyl-phosphor-monochlorid (Formel II) ist von L. Anschütz und W. Broeker in monomerer und dimerer Form erhalten worden. Für den Nachweis der Spiranisomerie kam natürlich nur das monomere Di-homo-brenzcatechyl-phosphor-monochlorid in Betracht. Dieses läßt sich aus Homobrenzcatechin und Phosphorpentachlorid leicht darstellen.[1]) Leider erwies sich diese Verbindung als noch viel wasserempfindlicher als das monomere niedere Homologe. Es dokumentiert sich also als echtes Säurechlorid. So setzt es sich z. B. leicht mit primären Aminen um. Überraschend ist hierbei jedoch die Tatsache, daß die beiden am Stickstoff stehenden Wasserstoffatome bei dieser Gelegenheit durch Säurereste ersetzt werden, was schon L. Anschütz und W. Broeker[2]) beim Di-brenzcatechyl-phosphor-monochlorid beobachtet zu haben glauben.

4-Methyl-o-phenylen-orthophosphat (Formel VI).

Als weiteres Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Homobrenzcatechin sollte noch der neutrale Ester, das 4-Methyl-o-phenylen-orthophosphat, existieren. Meine Versuche, diese Verbindung zu isolieren, lieferten die Substanz jedoch niemals in fester Form, vielmehr wurde eine hochviskose Flüssigkeit erhalten. Bei der Reaktion spaltete sich etwa die berechnete Menge Chlorwasserstoff ab, und die Analysen ergaben Werte, aus denen zu entnehmen ist, daß die erhaltene Flüssigkeit im wesentlichen aus dem gesuchten Ester bestand.

---

1) Die dimere Form des Di-homo-brenzcatechyl-phosphor-monochlorids trat nach meinen Beobachtungen nicht auf.

2) Habilitationsschrift von Dr. Ludwig Anschütz, Marburg 1927, Seite 31 und 62.

Versuche zum Nachweis der spiranartigen Konfiguration des Restes

$$CH_3 . C_6H_3 <^{O}_{O}> \underset{|}{P} <^{O}_{O}> C_6H_3 . CH_3.$$

Der Nachweis, daß das Di-homo-brenzcatechyl-phosphormonochlorid in spiegelbildlich isomeren Formen auftritt, schien am einfachsten in der Weise zu erbringen, daß man das Chlorid in die zugehörige Säure überführte und diese sodann mit optisch aktiven Pflanzenalkaloiden kombinierte. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche blieben jedoch ohne Erfolg, da die Verseifung des Chlorides nicht zu der gewünschten Verbindung führte. Allem Anschein nach beruht dies auf zu weitgehender Hydrolyse. Doch gelang es weder durch Anwendung der berechneten Menge Wasser, noch durch feuchtes Silberoxyd diesen Übelstand zu beseitigen. Man suchte daher, die Spaltung des Chlorides statt durch Salzbildung auf dem Wege der Veresterung mit einem optisch aktiven Alkohol zu erreichen. Als solcher kam Menthol zur Anwendung. In der Tat gelang es, auf diese Weise zu einem optisch aktiven Derivat des Chlorides zu gelangen. Denn der so erhaltene Ester zeigte eine spezifische Drehung von — 18^0, während Menthol selbst eine solche von — $50,6^0$ aufweist. Leider war der Mentholester in allen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß eine Zerlegung in die optischen Komponenten durch fraktionierte Kristallisation aussichtslos erschien. Selbst die Gewinnung verschieden stark drehender Präparate durch fraktionierte Extraktion hat mir nicht gelingen wollen.

Dieses Versuchsergebnis beruht möglicherweise darauf, daß die Spaltung optisch aktiver Substanzen oft große Schwierigkeiten bereitet. Möglicherweise sind meine Versuchsergebnisse aber auch dadurch zu erklären, daß die Valenzen des Phosphoratoms in den Derivaten der hypothetischen Orthophosphorsäure $P(OH)_5$ nicht in der Weise angeordnet sind, wie dies Meisenheimer (a. a. O.) für die Phosphoniumsalze hat nachweisen können.

B) Weitere Versuche mit substituierten Brenzcatechinen.

Für die Fortsetzung meiner Versuche schienen sich von vornherein besonders die in der Literatur beschriebenen Mono-halogen-brenzcatechine zu eignen. Zwar enthalten diese Verbindungen, soweit sie bisher bekannt geworden sind, Kristallwasser, doch finden sich auch Angaben über die Entwässerung dieser Substanzen. Versuche von L. Anschütz und W. Broeker[1]) haben jedoch ergeben, daß die am besten zugängliche Verbindung dieser Art, das 4-Chlorbrenzcatechin, so schwer vom Kristallwasser zu befreien ist, daß sie für die beabsichtigten Versuche nicht in Frage kommt.

Als geeignetes Versuchsmaterial erwies sich dagegen das 3,4-Benzo-brenzcatechin. Ich erhielt diese für meine Versuche wertvolle Verbindung durch Vermittlung von Herrn Dr. Kränzlein von der I. G.-Farbenindustrie, Werk Höchst, wofür ich auch an dieser Stelle ergebenst danken möchte. Auch mag hier darauf hingewiesen werden, daß die im Schrifttum[2]) erwähnte schädliche Wirkung des β-Naphtho-hydrochinons auf die Haut große Vorsicht beim Arbeiten mit dieser Substanz nötig macht. Das 3,4-Benzobrenzcatechin reagiert lebhaft mit Phosphorpentachlorid, jedoch ist es mir nicht gelungen, wohlcharakterisierte Verbindungen aus den Umsetzungsprodukten herauszuarbeiten.

Von den in der Literatur beschriebenen Brenzcatechinen bereitete ich für meine Zwecke das 4-Nitro-brenzcatechin[3]) und das 3-Nitro-brenzcatechin.[4]) Beide Substanzen reagieren mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Leider war es jedoch nicht möglich, diese Versuche weiter zu verfolgen, da die beiden Mono-nitro-brenzcatechine zu schlecht zugänglich sind.

Ich wandte mich darauf dem 3,5-Dinitro-brenzcatechin zu, machte aber dabei die überraschende Beobachtung, daß

1) Noch nicht veröffentlicht.
2) A. **211**, 58 (1882).
3) M. **3**, 386 (1882).
4) M. **3**, 386 (1882).

dieses Phenol überhaupt nicht mit Phosphorpentachlorid reagiert.

Die Reaktionsfähigkeit der untersuchten Brenzcatechine gegenüber Phosphorpentachlorid nimmt nach meinen Beobachtungen im Sinne folgender Reihe ab:

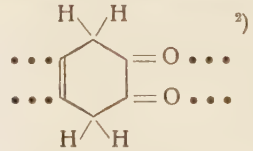
Homobrenzcatechin,
3,4-Benzo-brenzcatechin,
4-Nitrobrenzcatechin,
3-Nitrobrenzcatechin,
3,5-Dinitro-brenzcatechin (= Null).

C) Zusammenfassung.

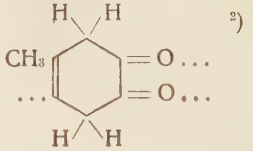
Die vorstehend beschriebenen Versuche haben zu dem interessanten Ergebnis geführt, daß sich die angewandten substituierten Brenzcatechine in chemischer Hinsicht wesentlich anders verhalten als das Brenzcatechin selber. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß die beobachteten Erscheinungen weitgehend auf verschieden starke Valenzbeanspruchung zurückzuführen sind; sie lägen dann auf einem Gebiet, das in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern eingehend bearbeitet worden ist. Es seien hier besonders Meerwein, v. Auwers und v. Braun genannt. Als Grundlage diente diesen Gelehrten das Thiele-Wernersche Prinzip[1]) der wechselnden Valenzbeanspruchung. Auch die von Schlenk zur Erklärung des Verhaltens der Triarylmethyle entwickelten Anschauungen gehen von dem gleichen Grundgedanken aus; doch erwies es sich bereits als notwendig, diese wesentlich abzuändern, um die Eigenschaften des Pentaphenyläthyls deuten zu können.[2]) In neuester Zeit hat dann Stefan Goldschmidt[3]) gezeigt, daß auch die von Schlenk geäußerten Anschauungen nicht aufrecht zu erhalten sind. Vor allem hat er Bedenken, daß sich diese nur auf eine bestimmte Stelle des betrachteten Moleküls, nicht aber auf das Gesamtmolekül beziehen.

1) A. **306,** 126 Anmerkung 54 (1899); **319,** 134. (1901).
2) B. **55,** 2291 (1922).
3) A. **437,** 208 (1924).

Anknüpfend an diese Ansicht von Stefan Goldschmidt möchte ich nun zur Erklärung der von mir beobachteten Anomalien von der Auffassung ausgehen, daß die Moleküle der in Reaktion gebrachten Brenzcatechine bis zum gewissen Grade eine valenzchemische Einheit darstellen. Außerdem wäre mit Thiele[1]) anzunehmen, daß diese Phenole in ihren Ketoformen reagieren, da sie in dieser Form wesentlich größere Valenzüberschüsse aufweisen. Macht man diese beiden Annahmen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß durch den Eintritt von Substituenten in das Brenzcatechin die Partialvalenzen abgeschwächt werden. Die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen das Gesagte:

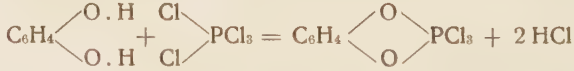


[2])



[2])

Auf den ersten Blick mag diese Erklärung wohl etwas gezwungen erscheinen, da sich die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphorpentachlorid schematisch äußerst einfach darstellen läßt:

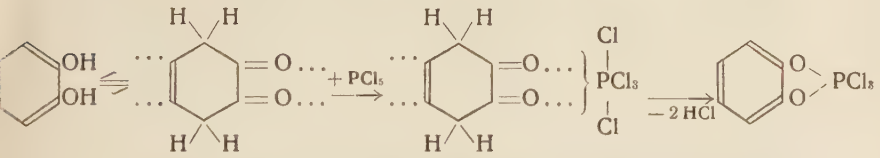


Andererseits ist jedoch nicht zu verkennen, daß die von Thiele für seine Annahme angeführten Gründe sehr gewichtig sind. Nicht nur die Analogie mit dem Acetessigester, sondern auch vor allem die auffallende Beweglichkeit der o- und p-ständigen Wasserstoffatome von Phenolen spricht für die Richtigeit seiner Ansicht. Daß das Brenzcatechin in letzterer Hinsicht sich nicht von anderen Phenolen unterscheidet, zeigt z. B. die Darstellungsweise von 4-Chlorbrenzcatechin, das aus der Muttersubstanz leicht durch Sulfurylchlorid erhalten werden kann.[3]) Vor allem sei aber darauf

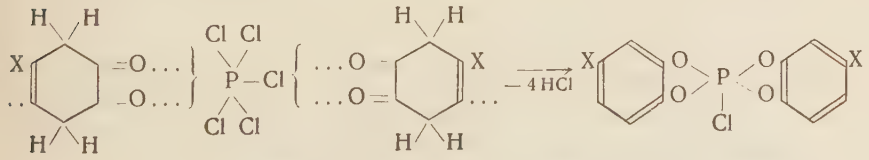
1) A. **306**, 129 (1899).
2) Die Größe der Valenzüberschüsse wird durch die Größe der Punkte angedeutet.
3) Peratoner, G. **28**, 222 (1898).

verwiesen, daß das Phloroglucin bei vielen Reaktionen unzweifelhaft in der Ketoform auftritt, was sich z. B. in der Umsetzung mit Hydroxylamin zu Oximen äußert.

Nach dem Gesagten hat man also anzunehmen, daß das Phosphorpentachlorid dem Keto-Enol-Gleichgewicht von Phenolen solange die Ketoform entzieht, bis über diese hinweg das gesamte Ausgangsmaterial umgesetzt ist. Dabei dürfte die erste Phase der Reaktion in einer Anlagerung von Phosphorpentachlorid bestehen, woran sich sodann die Abspaltung von Chlorwasserstoff anschließen würde. Der Gesamtvorgang ließe sich also in folgender Weise darstellen:



Werden nun die Partialvalenzen der beiden Carbonyl-Sauerstoffatome durch den Eintritt eines Substituenten in den Ring geschwächt, so kann man annehmen, daß sie nicht mehr ausreichen, um ein Molekül Phosphorpentachlorid zu binden. Es wäre jedoch denkbar, daß zwei Moleküle des substituierten Brenzcatechins den nötigen Affinitätsbetrag aufbrächten, um sich gemeinsam mit dem Phosphorpentachlorid zusammenzuschließen. Hierdurch wäre es dann leicht erklärlich, daß in solchen Fällen substituierte Di-brenzcatechylphosphor-monochloride die bevorzugten Produkte dieser Reaktion darstellen:



In analoger Weise, jedoch in noch höherem Maße, würde die Bildung des entsprechenden neutralen Esters begünstigt erscheinen.

Man gelangt also auf diese Art zu einem Verständnis des von mir beobachteten Verhaltens von Homobrenzcatechin gegen Phosphorpentachlorid. Diese Annahme gilt auch für das von mir untersuchte 4-Nitrobrenzcatechin. Daß dieses weniger lebhaft reagiert, dürfte auf den acidifizierenden Einfluß der Nitrogruppe zurückzuführen sein; handelt es sich doch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid um den Angriff eines stark sauren Reagenses. Bei den anderen substituierten Brenzcatechinen, an denen ich meine Versuche anstellte, kommt zu dem erörterten Einfluß der Nebenvalenz-Abschwächung die bekannte Schutzwirkung von o-Substituenten[1]) hinzu. Im übrigen wird man auch hier der Zahl sowie auch dem elektrochemischen Charakter der Substituenten eine beträchtliche Bedeutung beizumessen haben. Rein schematisch lassen sich diese verschiedenartigen Einflüsse für die von mir bearbeiteten Brenzcatechine folgendermaßen darstellen:

	Zahl der valenzbeanspruchenden Substituent.	elektrochemischer Charakter der Substituent.	Zahl der o-ständigen Substituenten	reagiert
Brenzcatechin	÷	÷	÷	lebhaft
Homobrenzcatechin . . .	1	+	÷	ziemlich lebhaft
Benzobrenzcatechin . . .	2	(— —)	1	„ „
4-Nitro-brenzcatechin . .	1	—	÷	weniger „
3-Nitro-brenzcatechin . .	1	—	1	schwach
3,5-Di-nitro-brenzcatechin .	2	— —	1	garnicht

Macht man sich die weiter oben entwickelten Anschauungen zu eigen, so läßt die vorstehende Übersicht die Reaktionsweise der untersuchten Brenzcatechine durchaus verständlich erscheinen.

1) A. **454**, 82 (1927).

Experimenteller Teil.

I. Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von Phenolcarbonsäuren.

A) Versuche in der Reihe der 3,5-Dichlor-salicylsäure.

Nr. 1. 3,5-Dichlor-salicylsäure.
Nr. 2. 3,5-Dichlor-meta-phosphorisal-chlorid.
Nr. 3. 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid.
Nr. 4. 3,5-Dichlor-orthophosphosal-chlorid.
a) aus 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid.
b) aus 3,5-Dichlor-salicylsäure.

B) Synthetische Versuche ausgehend vom o-Kresol.

Nr. 5. o-Kresyl-phosphor-dichlorid.
Nr. 6. o-Kresyl-phosphor-tetrachlorid.
Nr. 7. o-Tolyl-phosphorsäure-dichlorid.
a) aus o-Kresyl-phosphor-tetrachlorid.
b) aus o-Kresol und Phosphoroxychlorid.
Nr. 8. Versuche zur Darstellung von o-Trichlormethyl-phenyl-phosphorsäure-dichlorid.

II. Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen zweiwertiger Phenole.

A) Versuche mit Homobrenzcatechin.

Nr. 9. Homobrenzcatechin.
Nr. 10. Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid.
Nr. 11. Homobrenzcatechyl-phosphor-monomethylanilid.
Nr. 12. Homobrenzcatechyl-phosphor-sulfochlorid.
Nr. 13. Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid.
Nr. 14. Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid.
Nr. 15. Tetra-homobrenzcatechyl-di-phosphor-p-toluidid.
Nr. 16. 4-Methyl-o-phenylen-phosphat.
Nr. 17. Versuche zur Darstellung der Di-4-methyl-o-phenylen-orthophosphorsäure.
Nr. 18. Mentholester der Di-4-methyl-o-phenylen-orthophosphorsäure.
Nr. 19. Versuche zur Darstellung der optischen Antipoden der Di-4-Methyl-o-phenylen-orthophosphorsäure.

B) Weitere Versuche mit substituierten Brenzcatechinen.

Nr. 20. 3,4-Benzo-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid.
Nr. 21. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Mononitro-brenzcatechine:
a) 4-Nitro-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid,
b) 3-Nitro-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid.
Nr. 22. 3,5-Dinitro-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid.

Bevor ich mich dem eigentlichen experimentellen Teil dieser Arbeit zuwende, muß ich einige Hinweise geben, die die praktische Ausführung der nachfolgenden Versuche betreffen.

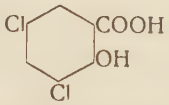
Wie die Phosphorchloride selbst, so sind auch deren Verbindungen mit organischen Substanzen äußerst empfindlich gegen die geringsten Mengen von Luftfeuchtigkeit. Es ist daher dafür Sorge zu tragen, daß man nur mit scharf getrocknetem Versuchsmaterial arbeitet. Ein Schutz gegen Luftfeuchtigkeit in Form von Chlorcalciumröhren erwies sich meist als ausreichend, doch gelangte auch Phosphorpentoxyd zur Verwendung. Ganz besondere Sorgfalt muß auf das Trocknen der Gefäße, Stopfen und anderer Apparaturen-Teile gelegt werden. Die Beständigkeit der untersuchten Substanzen ist verschieden; es empfiehlt sich jedoch, beabsichtigte Umsetzungen einer Verbindung möglichst sofort nach ihrer Darstellung vorzunehmen.

Besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert das Abnutschen der teils geradezu erstaunlich wasserempfindlichen Verbindungen. Zur Anwendung gelangt hierbei eine Glasnutsche mit senkrechter Wandung; während des Absaugens wird sie mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein Chlorcalcium- oder Phosphorpentoxydrohr trägt. Ferner ist darauf zu achten, daß das Absaugen nicht zulange ausgedehnt wird, da infolge des raschen Durchsaugens von Luft nicht die gesamte Luftfeuchtigkeit von dem vorgelegten Rohr entfernt wird.

I. Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von Phenolcarbonsäuren.

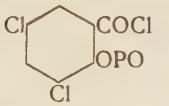
A) Versuche in der Reihe der 3,5-Dichlorsalicylsäure.

Nr. 1. 3,5-Dichlorsalicylsäure.



Die als Ausgangsmaterial benötigte 3,5-Dichlorsalicylsäure wurde nach dem von Zincke[1]) angegebenen Verfahren durch Einleiten von Chlor in eine fünfprozentige Lösung von Salicylsäure in Eisessig dargestellt; hierbei ist zu beachten, daß sich die Ausbeute an 3,5-Dichlor-salicylsäure erhöht, wenn man schon mehrfach zu diesem Zwecke benutzten Eisessig verwendet.[2])

Nr. 2. 3,5-Dichlor-meta-phosphorisal-chlorid.



Das 3,5-Dichlor-meta-phosphorisal-chlorid wurde nach den Angaben von R. Anschütz[3]) erhalten, der dieser Verbindung freilich noch eine bicyklische Formel zuerteilte. Infolge der leichten Zersetzlichkeit dieser Substanz wurde die Schmelzpunktbestimmung so vorgenommen, daß die Vorlage mit erstarrtem Kondensat in ein Wasserbad eingehängt und dieses langsam erhitzt wurde. Bei 58° war die gesamte Substanz geschmolzen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers soll nach den Beobachtungen des vorgenannten Autors bei etwa 55° liegen.

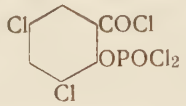
---

1) A. **261**, 252 (1891).

2) Diese Beobachtung machte ich, bevor mir die Inaugural-Dissertation von H. Mehring (Bonn 1896) zugänglich war, in der auf Seite 7 hierauf hingewiesen ist.

3) A. **346**, 311 (1906).

Nr. 3. 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid.

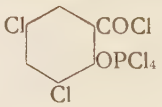


Man schmilzt 3,5-Dichlor-meta-phosphorisal-chlorid bei einer Außentemperatur von ungefähr 60° und läßt unter Beibehaltung dieser Temperatur zwei Stunden lang einen gleichmäßigen, durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sorgfältig getrockneten Chlorstrom auf die geschmolzene Substanz einwirken. In der Sekunde passierten etwa zwei Glasblasen die vorgeschalteten Waschflaschen. Dann wurde im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 183° (Ölbadtemperatur 211°, Druck 11 mm) überging; nach einiger Zeit erstarrte diese Fraktion und die nachfolgenden Analysen ergaben, daß sich das bisher noch nicht dargestellte 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid in der Tat gebildet hatte:

0,2598 g Subst.: 0,5455 g AgCl, 0,0839 g $Mg_2P_2O_7$.
0,1790 g Subst.: 0,1586 g CO_2, 0,0141 g H_2O.
$C_7H_2O_3Cl_5P$. Ber.: C 24,5, H 0,6, Cl 51,8, P 9,1.
Gef.: „ 24,2 „ 0,9 „ 51,9 „ 9,0.

Die Verbindung ist sehr wasserempfindlich; die farblosen Kristalle schmelzen zwischen 56° und 58°, lösen sich leicht in Benzol, schwerer in Äther und sehr wenig in Petroläther. Aus Äther umkristallisiert, erhält man das 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid in Form von flachen Nadeln.

Nr. 4. 3,5-Dichlor-ortho-phosphosal-chlorid.



a) Darstellung aus 3,5-Dichlor-phosphosal-chlorid,
b) Darstellung aus 3,5-Dichlor-salicylsäure.

a) Erhitzt man im Bombenrohr äquimolekulare Mengen von 3,5-Dichlor-phosphosalchlorid und Phosphorpentachlorid auf

165° bis sich nach dem Erkalten keine nennenswerten Mengen von Phosphorpentachlorid mehr abscheiden, so erhält man in guter Ausbeute das 3,5-Dichlor-ortho-phosphosal-chlorid. Man erhitzt zweckmäßig etwa 2—2½ Tage. Nach dem Öffnen der Bombe wurde der gesamte Inhalt so schnell wie möglich mit absolutem Äther in einen Destillationskolben gespült. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Phosphoroxychlorids, das sich während der Reaktion gebildet hatte, wurde der sehr viskose Rückstand mit absolutem Äther wieder aufgenommen, aus dem sich in kurzer Zeit durch Abkühlung größere Kristalle abschieden. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther erhielt ich die Substanz in reinem Zustand; ihr Schmelzpunkt lag zwischen 102° und 104°.

b) Die Umwandlung der 3,5-Dichlor-salicylsäure in das 3,5-Dichlor-ortho-phosphosal-chlorid ist bereits von R. Anschütz und H. Mehring[1]) ausgeführt worden. Aus der Inaugural-Dissertation des letztgenannten Autors (a. a. O.) ergibt sich, daß es nicht nötig ist, das als Zwischenprodukt auftretende 3,5-Dichlor-salicoyl-chlorid zu isolieren. Man arbeitete so, daß die 3,5-Dichlor-salicylsäure mit der diäquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid im Bombenrohr ungefähr 24 Stunden auf 50°—60° erhitzt wurde. Empfehlenswert ist es hierbei, nur geringe Substanzmengen zur Umsetzung zu bringen, da sich im Rohr ein erheblicher Druck bildet, der in einem Falle beim Öffnen der Bombe zu ihrer vollständigen Zertrümmerung führte. Die Reinigung wurde wie unter a) vorgenommen. In Übereinstimmung mit den Angaben von R. Anschütz und H. Mehring zeigte die so erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt 102°—104°.

Ein Mischschmelzpunkt der nach a) und b) erhaltenen Körper ergab keine Depression.

1) A. **346,** 308 (1906).

B) Synthetische Versuche ausgehend von o-Kresol.

Nr. 5. o-Kresyl-phosphor-dichlorid.

Diese Verbindung entsteht nach W. Strecker[1]) aus Phosphortrichlorid und o-Kresol. Die Reaktion beginnt sofort von selbst und wird durch längeres Erwärmen auf etwa 80° zu Ende geführt. Nach zweimaliger Destillation im Vakuum erhält man das Kresyl-phosphor-dichlorid rein als farblose Flüssigkeit von Kp_{10} 104°. (Badtemperatur 130°). Nach W. Strecker zeigt die Substanz den Kp_{11} 116°; diese Siedepunktsdifferenz dürfte lediglich auf verschiedenartige Versuchsbedingungen zurückzuführen sein; das von mir dargestellte Präparat lieferte stimmende Werte für Chlor und Phosphor:

0,1768 g Subst.: 0,2420 AgCl, 0,0946 $Mg_2P_2O_7$
$C_7H_7OCl_2P$. Ber.: Cl 33,9 P 14,8
Gef.: „ 33,9 „ 14,9

Daneben wurden noch zwei höhere Fraktionen erhalten vom Kp_{10} 192° und Kp_{10} 240°, in denen wohl die als Nebenprodukte zu erwartenden Verbindungen

$(CH_3 . C_6H_4 . O)_2 PCl$ $(CH_3 . C_6H_4 . O)_3 P$

vorlagen, deren Siedepunkte den von W. Strecker angegebenen entsprechen.

Nr. 6. o-Kresyl-phosphor-tetrachlorid.

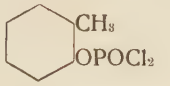
Zur Darstellung dieser Substanz benutzte ich das Verfahren, das sowohl Michaelis[2]) als auch R. Anschütz und W. O. Emery[3]) zur Anlagerung eines Moleküls Chlor

1) B. **49**, 83 (1916). W. Strecker und Charlotte Grossmann.
2) A. **181**, 294 (1876).
3) A. **239**, 312 (1887).

in Anwendung brachten. Trockenes Chlor wurde auf die Oberfläche einer Lösung von o-Kresyl-phosphor-dichlorid (Nr. 5) in wenig Äther geleitet; schon nach kurzer Zeit schieden sich Kristalle von o-Kresyl-phosphor-tetrachlorid ab, die sich ständig vermehrten und schließlich einen dicken Kristallbrei bildeten.

0,1448 g Subst.: 0,2984 g AgCl, 0,0582 g $Mg_2P_2O_7$
$C_7H_7OCl_4P$. Ber.: Cl 50,7 P 11,1
Gef.: „ 51,0 „ 11,2.

Nr. 7. o-Tolyl-phosphorsäure-dichlorid.



a) Darstellung aus o-Kresyl-phosphor-tetrachlorid und Eisessig bezw. Oxalsäure,

b) Darstellung aus o-Kresol und Phosphoroxychlorid.

a) Zur Gewinnung dieser Verbindung versetzte ich o-Kresyl-phosphor-tetrachlorid tropfenweise mit Eisessig, wobei sich eine lebhafte Wärmetönung bemerkbar machte. Die nach dem Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge Eisessig erhaltene Lösung wurde nun von dem entstandenen Acetylchlorid befreit und dann einer Vakuumdestillation unterworfen. Es gingen jedoch nur geringe Mengen von zwei Fraktionen über, deren eine bei 135°, die andere bei 197° und 11 mm Druck siedete; wegen dieser spärlichen Ausbeute wurde dieses unergiebige Verfahren aufgegeben.

Auch eine Umsetzung des o-Kresyl-phosphor-tetrachlorids mit entwässerter Oxalsäure lieferte kein besseres Ergebnis.

b) Für die Bereitung der entsprechenden p-Verbindung lag eine Methode von Rapp[1]) vor, die ich insofern abänderte, als ich statt p-Kresol o-Kresol in flüssigem Zu-

1) A. **224**, 168 (1884).

stande zu dem Phosphoroxychlorid hinzufließen ließ. Nach etwa 10stündigem Erhitzen zeigte das Reaktionsprodukt eine braune Farbe. Nun wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid und Kresol abdestilliert und der hinterbliebene Rückstand im Vakuum übergetrieben. Hierbei erhielt man als Hauptfraktion das gewünschte o-Tolyl-phosphorsäure-dichlorid; es siedete unter 15 mm bei 130° und stellt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar.

0,1544 g Subst.: 0,1948 g AgCl, 0,0751 g $Mg_2P_2O_7$
$C_7H_7O_2Cl_2P$. Ber.: Cl 31,5 P 13,8
Gef.: „ 31,2 „ 13,6

0,1650 g Subst.: 0,2271 g CO_2, 0,0486 g H_2O
$C_7H_7O_2Cl_2P$. Ber.: C 37,3 H 3,1
Gef.: „ 37,5 „ 3,3

Nr. 8. Versuche zur Darstellung von o-Trichlormethyl-phenyl-phosphorsäure-dichlorid.

In einen Kolben, dessen Kork mit zwei Durchbohrungen für Kühler (Feuchtigkeitsschutz) und Einleitungsrohr versehen war, wurde o-Tolyl-phosphorsäure-dichlorid gegeben und in dieses ein Chlorstrom geleitet. Nach eintägigem Einleiten bildeten sich an den Wandungen des Kolbens und des Kühlers kleine Kristalle; diese verringerten sich am nächsten Tage, als man das Einleiten des Chlors fortsetzte. Die Temperatur des Ölbades schwankte während dieses Prozesses zwischen 130° und 150°. Der Inhalt dieses Kolbens wurde nun im Vakuum destilliert, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden:

I. Kp_{11} 130°—136° und II. Kp_{11} 151°—153°. Fraktion II ergab bei der Analyse folgenden Wert:

0,1194 g Subst.: 0,2170 g AgCl
$C_7H_4O_2Cl_5P$. Ber.: Cl 54,0
Gef.: „ 45,0.

Die in dem Kühler vorhandenen Kristalle waren o-Chlorbenzoesäure wie ihr Schmelzpunkt zeigte. Fraktion I wurde

nun der Verseifung mit Wasser unterworfen; es resultierte hierbei ein Körper, der für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat von o-Chlorbenzoesäure zwischen 138° und 139° schmolz. Die Identität beider Substanzen steht also außer Zweifel.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde so verfahren, daß ich ungefähr 5 Tage Chlor einleitete. Die Temperatur des Ölbades belief sich hierbei auf etwa 130°. Am dritten Tag wurde dem Kolben eine Probe entnommen, diese im Vakuum destilliert [Kp_{11} 160°] und hiervon eine Chlorbestimmung nach Carius gemacht, die einen Wert von 51,6% an Stelle von 54,0% ergab. Der Versuch, durch weiteres, drei Tage hindurch fortgesetztes Chlorieren die gewünschte Verbindung zu erhalten, blieb ohne Erfolg.

Ich ging nun dazu über, die Chlorierung durch intensive Lichteinwirkung zu fördern, da die bisher erwähnten Versuche meist an trüben Wintertagen ausgeführt waren. Und zwar wurde hierbei in einem Lösungsmittel (trockenes Benzin vom Kp. 130°—150°) gearbeitet, dessen Siedepunkt die Wahl solcher Versuchsbedingungen erlaubte, wie sie bei der Chlorierung des Toluols angewendet werden. Als auch dieser Weg nicht zum Ziel führte, ging ich dazu über, das in Benzin gelöste o-Tolyl-phosphorsäure-dichlorid bei 130° in einem Quarzgefäß mit der Quecksilberlampe zu bestrahlen, während scharfst getrocknetes Chlor durch die Flüssigkeit hindurchging. Dabei leitete ich die Abgase (HCl, ev. überschüssiges Cl) auf Wasser, dessen Gewichtszunahme festgestellt wurde. Nach etwa 10 Stunden hatte sich die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten. Hierauf wurde der Versuch abgebrochen und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Destillation konnte ich hier zum ersten Male geringe Mengen Phosphoroxychlorid feststellen, woraus hervorgeht, daß die Gruppe $-OPOCl_2$ bereits zum Teil aus dem Ausgangsmaterial abgesprengt worden ist. Als Hauptfraktion erschien ein Anteil vom Kp_{11} 172° (Badtemperatur 200°). Eine Chlor- und Phosphorbestimmung ergab für diese Fraktion

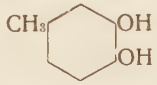
Werte von 58% für Chlor und einen solchen von 4% für Phosphor; ihnen stehen die von der Theorie geforderten Werte von 54% bezw. 9,5% gegenüber.

Diese beiden Werte zeigen mit aller Gewißheit, daß der Vorgang intensivster Chlorierung den Phosphor teilweise aus dem Molekül beseitigt hat. Man ersieht hieraus zur Genüge, daß die Chlorierung der Methylgruppe an dem vorzeitigen Eintritt von Zersetzungserscheinungen scheitert.

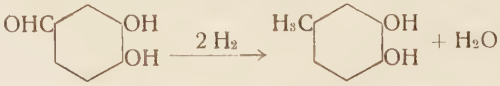
II. Studien an phosphorhaltigen Abkömmlingen von zweiwertigen Phenolen.

A) Versuche mit Homobrenzcatechin.

Nr. 9. Homobrenzcatechin.



Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, bereitete ich das für meine Versuche erforderliche Homobrenzcatechin durch Reduktion von Protocatechualdehyd nach dem Verfahren von Clemmensen[1]):

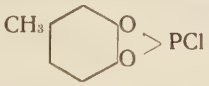


Um bei dieser Darstellung gute Ausbeuten zu erhalten, empfiehlt es sich, den Ansatz bei Zimmertemperatur über Nacht stehen zu lassen, wie erstmalig von F. Krollpfeiffer und W. Schäfer[2]) beobachtet wurde. Weitere Einzelheiten über das Reduktionsverfahren finden sich in der Inaugural-Dissertation von F. Wieners[3]). Weiter sei darauf verwiesen, daß ich die Ausbeute noch wesentlich verbessern konnte, wenn ich den Protocatechualdehyd äußerst fein pulverisiert in Reaktion brachte und den Ansatz bei Zimmertemperatur 36 Stunden stehen ließ. Die Aufarbeitung nach der Reduktion wurde in der Weise ausgeführt, daß man das

1) B. **46**, 1837 (1913).
2) B. **56**, 624 (1923).
3) Marburg 1925, Seite 35.

salzsaure Reaktionsgemisch ausätherte, sodann den ätherischen Auszug über frisch geglühtem und im Exsikkator erkalteten Natriumsulfat trocknete, worauf der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert wurde. Hierbei hinterblieb eine größere Menge von braunen, harzigen Massen, die dem technischen Ausgangsmaterial entstammten. Eine hierauf erneut vorgenommene Minderdruckdestillation lieferte schließlich ein völlig reines Produkt, das unter 11 mm Druck bei 130° siedete und den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 65° zeigte.[1]) Im günstigsten Falle erhielt ich aus dem angewandten technischen Protocatechualdehyd 45% der berechneten Menge an reinem Homobrenzcatechin.

Nr. 10. Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid.



Zu 55 g Phosphortrichlorid gab man im Verlauf von zwei Stunden eine Lösung von 25 g Homobrenzcatechin in 75 ccm absolutem Äther. Nachdem die gesamte Lösung hinzugetropft war, wurde erhitzt bis zum Aufhören der Salzsäure-Abspaltung. Das Reaktionsprodukt wurde nun durch Abdampfen von Äther befreit und anschließend der Destillation im Vakuum unterworfen. Man erhielt hierbei zunächst geringe Mengen von unverbrauchtem Phosphortrichlorid. Als Hauptfraktion ging bei 102° und 11 mm Druck eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüßigkeit über, die nach der Analyse das gesuchte Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid darstellte:

0,1402 g Subst.: 0,1098 g AgCl,
0,1172 g Subst.: 0,0702 g $Mg_2P_2O_7$.
$C_7H_6O_2PCl$. Ber.: Cl 19,1 P 16,5
Gef.: „ 19,4 „ 16,7.

Der im Kolben hinterbliebene Rückstand war als der neutrale Ester anzusprechen

$(CH_3 . C_6H_3 . O_2)_3 . P_2$

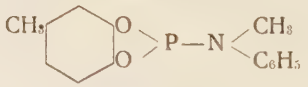
Sein Siedepunkt lag ungewöhnlich hoch, wie dies in Analogie

1) M. O. de Vries, R. **28**, 278 (1909).

zu demjenigen des o-Phenylen-phosphits[1]) zu erwarten war. Die Hauptmenge siedete bei der Destillation aus einem Graphitbade unter 11 mm Druck bei 265°, (Badtemperatur 325°). Diese Fraktion war nicht zur Kristallisation zu bringen. selbst nicht durch Abkühlung mit einer Kohlensäure-Äther-Kältemischung. Auch hierin entspricht sie dem niederen Homologen. Im Kolben hinterblieb eine unerhebliche Menge (etwa 10% des Ansatzes) von undestillierbaren, gelben, zähflüßigen Zersetzungsprodukten.

Das Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid erstarrte in der Vorlage beim Abkühlen mit Kohlensäure-Äther-Gemisch und schmolz beim vorsichtigen Erwärmen in einem mit Wasser gefüllten Becherglase bei 22° -24°. Die Ausbeute betrug 19 g entsprechend 50% der berechneten Menge. Wasser zersetzt das Chlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Auch das bei der Verseifung entstandene Homobrenzcatechin ließ sich durch Ferrichlorid nachweisen.

Nr. 11. Homobrenzcatechyl-phosphorigsäure-monomethylanilid.



10 g Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid wurden in 35 ccm Äther gelöst und langsam durch einen Tropftrichter mit der di-äquimolekularen Menge Monomethylanilin in 50 ccm absolutem Äther versetzt. Sofort schied sich salzsaures Monomethylanilin aus. Nachdem die gesamte Lösung hinzugetropft war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann warm abgenutscht. Eine Vakuumdestillation mit freier Flamme[2])

1) Nach Knauer, B. **27,** 2570 (1894), im luftverdünnten Raum über 360°, nach R. Anschütz und W. Posth, B. **27,** 2751 (1894), unter 1 mm Druck bei 202°—203°.

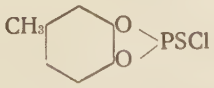
2) Nur eine rasche Destillation führt zum Ziel. Erhitzen in einem Heizbade hatte Zersetzung zur Folge.

führte zu einer Flüssigkeit vom Kp_{11} 190° – 198°, die auch beim Abkühlen durch eine Kältemischung nicht fest wurde.

0,1852 g Subst.: 0,0922 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{14}H_{14}O_2NP$. Ber.: P 12,0
Gef.: „ 13,9

Wie aus dieser Analyse hervorgeht, war das Reaktionsprodukt nicht völlig rein. Andererseits war bei der Umsetzung die berechnete Menge von Monomethyl-anilin-chlorhydrat entstanden. Der Versuch, das Homobrenzcatechyl-phosphorigsäure-monomethylanilid über sein Chlorhydrat zu reinigen, führte nicht zum Ziel. Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung des Anilids wurde lediglich Monomethyl-anilin-hydrochlorid erhalten. Möglicherweise könnte eine Wiederholung des Versuches bei noch schärferer Trocknung des Chlorwasserstoffgases Erfolg haben.

Nr. 12. Homobrenzcatechyl-phosphor-sulfochlorid.



Diese Verbindung bildet sich auf folgendem Wege:

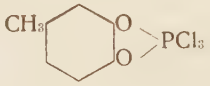
3,8 g Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid werden in einem Reagenzglas mit 0,64 g trockenem Schwefel versetzt und dann unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in einem Paraffinbad erhitzt. Die Schwefelanlagerung vollzieht sich im Verlauf von etwa fünf Minuten, wenn man eine Temperatur von 190° einhält. Die Addition ist beendet, wenn der Ansatz beim Erkalten keinen Schwefel mehr abscheidet.

Das so erhaltene Produkt wird nun im Vakuum destilliert, wobei die Hauptfraktion unter 11 mm Druck bei 142° bis 143° übergeht; sie stellt eine stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die im Gegensatz zu allen von mir bisher dargestellten chlorhaltigen Derivaten des Homobrenzcatechins nicht an der Luft raucht und auch gegen Wasser nicht die ungemein große Empfindlichkeit zeigt wie diese Substanzen. Beim

Erhitzen auf 220° zersetzt sich das Homobrenzcatechyl-phosphorsulfochlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

0,1893 g Subst.: 0,1256 g AgCl, 0,2045 g $BaSO_4$
0,0971 g $Mg_2P_2O_7$
$C_7H_6O_2SClP$. Ber.: Cl 16,1 S 14,5 P 14,1
Gef.: „ 16,4 „ 14,8 „ 14,3.

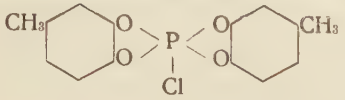
Nr. 13. Homobrenzcatechyl-phosphor-trichlorid.



Diese Verbindung ist, wie oben erwähnt, nicht durch direkten Umsatz von Homobrenzcatechin mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zu erhalten, sondern entsteht aus dem Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid durch Anlagerung von einem Molekül Chlor. 4 g Homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid wurden in 10 ccm Äther gelöst und dann unter Feuchtigkeitsschutz solange ein durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Chlorstrom eingeleitet, bis die mit Eis gekühlte Lösung das Gas nicht mehr absorbierte. Darauf wurde der Versuch unterbrochen und nach dem Vertreiben des Äthers auf dem Wasserbade der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptfraktion ging unter 11 mm Druck bei 158° als schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit über. Beim Behandeln mit kaltem Wasser gab sie sofort unter erheblicher Wärmetönung Chlorwasserstoff ab. Auch gegen Luftfeuchtigkeit ist sie sehr empfindlich, sodaß ihre Analyse mit Schwierigkeiten verbunden war. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 3,5 g = 64% der Theorie

0,1400 g Subst.: 0,2346 g AgCl
0,1830 g Subst.: 0,0796 g $Mg_2P_2O_7$
$C_7H_6O_2Cl_3P$. Ber.: Cl 41,0 P 12,0
Gef.: „ 41,5 „ 12,1.

Nr. 14. Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid.



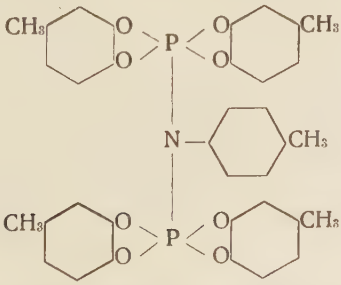
25 g Homobrenzcatechin wurden in 75 ccm absolutem Äther gelöst und im Verlauf von etwa zwei Stunden tropfenweise zu einer Suspension von 21 g Phosphorpentachlorid in 25 ccm absolutem Äther gegeben. Nach ungefähr 15 Minuten trübte sich die über dem Phosphorpentachlorid stehende Ätherschicht und kurze Zeit später schieden sich die ersten Kristalle aus. Gegen Ende der Reaktion hatte sich der gesamte Kolbeninhalt in einen dicken Brei verwandelt, der nun unter Feuchtigkeitsschutz abgesaugt wurde. Nach dem Waschen mit Äther wurde der Körper sofort analysiert, da er im höchsten Grade wasserempfindlich ist.

0,2407 g Subst.: 0,0861 g $Mg_2P_2O_7$
0,1545 g Subst.: 0,0718 g AgCl
$C_{14}H_{12}O_4ClP$. Ber.: P 10,0 Cl 11,4
Gef.: „ 10,0 „ 11,5

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 15,02 g, I p = 0,1276 g, △ = 0,135°
II p = 0,2213 g, △ = 0,221°
$C_{14}H_{12}O_4ClP$. Ber.: M = 311
Gef.: M I 321, II 340.

Nr. 15. Tetra-homobrenzcatechyl-di-phosphor-p-toluidid.



Bei der Einwirkung von Di-brenzcatechyl-phosphor-monochlorid auf p-Toluidin erhielten L. Anschütz und

W. Broeker[1]) eine Verbindung, der nach ihrem Phosphorgehalt die Formel $[(C_6H_4\,[1,2]\,O_2)_2P]_2 : N\,[1]\,C_6H_4\,[4]\,CH_3$ zukommen dürfte. Um dieses Ergebnis zu sichern, wurde das Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid mit p-Toluidin umgesetzt. Man verfuhr hierbei derart, daß man zu einer Suspension des Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorids in absolutem Äther die 1,5 fach äquimolekulare Menge p-Toluidin, gelöst in absolutem Äther, unter Eiskühlung hinzutropfen ließ. Nach beendigter Zugabe erhitzte ich den Kolbeninhalt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und nutschte die Flüssigkeit vom gebildeten p-Toluidinchlorhydrat ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, der in einer Kältemischung nicht erstarrte. Über Nacht hatte sich jedoch ein Kristallisationszentrum gebildet, von dem aus die Kristallisation innerhalb sechs Stunden derart fortschritt, daß nach dieser Zeit das gesamte Öl sich in ein festes Produkt verwandelt hatte. Nun wurde zu diesem Körper absoluter Äther gegeben und dann nochmals abgenuscht; hierbei blieb ein weißer Rückstand auf dem Filter, der noch mehrere Male mit absolutem Äther gewaschen wurde. Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz lieferte einen Wert, der sehr gut auf die erwartete Verbindung $C_{35}H_{31}O_8NP_2$ stimmt:

Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach K. Rast:

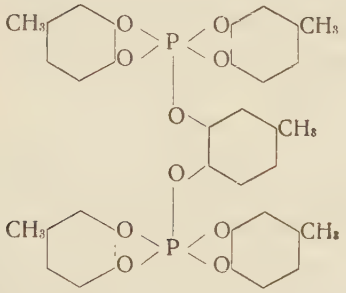
$K = 40\,000$, $P = 0{,}1963$ g, $p = 0{,}0175$ g, $\triangle = 13^0$
$C_{35}H_{31}O_8NP_2$. Ber.: $M = 655$, gef. $M = 648$.

Das vorläufige Ergebnis von L. Anschütz und W. Broeker, das bisher nur durch eine Phosphorbestimmung gestützt war, erscheint nun auch durch eine Molekulargewichts-Bestimmung an dem höheren Homologen gesichert.

---

1) Habilitationsschrift von Dr. Ludwig Anschütz, Marburg, 1927, Seite 31 und 62.

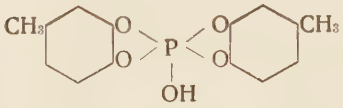
Nr. 16. 4-Methyl-o-phenylen-phosphat.



Homobrenzcatechin und Phosphorpentachlorid ließ man im Verhältnis von 5:2 Molekülen aufeinander einwirken, und zwar verfuhr man so, daß zu dem in Äther aufgelösten Homobrenzcatechin die gesamte Menge Phosphorpentachlorid hinzugegeben wurde. Nach gelindem Erwärmen des Äthers blieb die Reaktion zunächst unter Chlorwasserstoff-Abspaltung im Gange. Zur Unterstützung der Umsetzung wurde der Äther in einem Wasserbade zum Sieden erhitzt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr abspaltete und das gesamte Phosphorpentachlorid verschwunden war. Der Äther wurde nun durch Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur verjagt, und der Rückstand, der eine hellgelbe Masse von hoher Viskosität darstellte, zwecks Kristallisation in eine Kältemischung gestellt, doch hatten sich nach eintägigem Verweilen in dieser keine Kristalle gebildet. Ein Versuch, die Masse durch Verreiben mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln zur Kristallisation zu bringen, verlief negativ; doch zeigte sich bei diesen Versuchen, daß sich die Substanz unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit zersetzt.

0,1616 g Subst.: 0,0510 g $Mg_2P_2O_7$
Ber.: P 9,2
Gef.: „ 8,8.

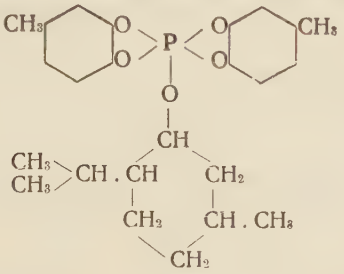
Nr. 17. Versuche zur Darstellung der Di-4-methyl-o-phenylen-orthophosphorsäure.



Zur Darstellung der obengenannten Säure suspendierte man frisch dargestelltes Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid in der doppelten Gewichtsmenge trocknem Benzol; hierzu gab man dann eine Emulsion der zur Umsetzung theoretisch benötigten Menge Wasser in Benzol. Die Umsetzung der beiden Reaktionsteilnehmer setzte erst beim Umschütteln, dann jedoch sehr heftig ein. Unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoft trat eine Wärmetönung auf, die das Benzol beinahe zum Sieden brachte. Nach dem Erkalten wurde das Benzol im Vakuum verjagt; als Rückstand hinterblieb eine schmierige, klebrige Substanz, die den typischen Geruch zersetzter Phosphorverbindungen zeigte. Eine Aufarbeitung kam daher nicht in Frage.

Um zu der gewünschten Säure zu gelangen, versuchte ich weiterhin, das Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid mit feuchtem Silberoxyd umzusetzen. Zu diesem Zweck wurden äquivalente Mengen des Chlorids mit Silberoxyd und Wasser in benzolischer Suspension in Reaktion gebracht. Hierbei entstanden in der Tat beträchtliche Mengen Silberchlorid, doch zeigte das Auftreten von Chorwasserstoff, daß sich störende Verseifungserscheinungen vollzogen hatten. Die vom Chlorsilber abfiltrierte benzolische Flüssigkeit wurde vom Benzol befreit; sie hinterließ dabei ebenfalls eine schmierige Masse, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Nr. 18. Mentholester der unter Nr. 17 aufgeführten Säure.



Dieser Ester bildet sich in einfacher Reaktion aus dem Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid und Menthol. Das zu diesem Versuch erforderliche Chlorid wurde nach der weiter oben (s. Nr. 14) gegebenen Vorschrift hergestellt. Dabei sind die theoretisch benötigten Mengen genau einzuhalten. Auch ist es zweckmäßig, nur frisch bereitetes Material zu verwenden und dieses nicht zu isolieren, sondern in ätherischer Suspension gleich zu verarbeiten. Nach Zugabe von etwa der Hälfte des berechneten Menthols ist das Di-homobrenzcatechyl-phosphor-monochlorid verschwunden. Nun wurde das Menthol, das in ätherischer Lösung vorlag, schneller zugegeben; zum Schluß fand sich eine gelbliche Flüssigkeit vor. Diese wurde im Vakuum vom Äther befreit und solange im Vakuum belassen, bis sich kein Geruch nach Chlorwasserstoff mehr bemerkbar machte. Die so erhaltene gefärbte Flüssigkeit zeigte keine große Neigung zur Kristallisation, besonders nicht in einer Kältemischung oder im Eisschrank. Das Kristallisations-Optimum scheint vielmehr bei einer Temperatur von ungefähr 30°—35° zu liegen, da die Kristallisation in der Nähe eines brennenden Bunsenbrenners sehr schnelle Fortschritte machte, die augenscheinlich nur durch die Temperatur bedingt waren. Nach etwa dreitägigem Stehen war die gesamte Flüssigkeit zu einem festen Produkt erstarrt, das eine hellgelbe Farbe zeigte. Es war nun nicht möglich, diese Verbindung durch Umlösen zu reinigen, da sich die Substanz fast spielend leicht in sämtlichen organischen Lösungsmitteln löste, so die Eigenschaft des Menthols

widerspiegelnd. Die ungereinigte Verbindung schmilzt unscharf zwischen 65° und 70°. Unlöslich ist sie lediglich in Wasser, doch dieses zersetzt die Substanz recht bald. Eine Analyse ergab jedoch Werte, die es unzweifelhaft machen, daß die gesuchte Verbindung hier vorlag:

0,1880 g Subst.: 0,0504 g $Mg_2P_2O_7$
0,1935 g Subst.: 0,1260 g H_2O, 0,4692 g CO_2
0,1258 g Subst.: 0,0839 g H_2O, 0,3084 g CO_2

$C_{24}H_{31}O_5P$.	Ber.: C 66,9	H 7,3	P 7,2
	Gef.: „ 66,1	„ 7,3	„ —
	„ 69,9	„ 7,5	„ —
	„ —	„ —	„ 7,5

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol):

K = 5100, P = 11,75 g, I p = 0,2980 g, △ = 0,3238°
II p = 0,4180 g, △ = 0,4738°

$C_{24}H_{31}O_5P$. Ber.: M 430
Gef.: M I 400, II 383.[1])

Nr. 19. Versuche zur Darstellung der optischen Antipoden der unter Nr. 17 aufgeführten Säure.

Wie im theoretischen Teil dargelegt wurde, sollte der soeben beschriebene Mentholester ein Gemisch von zwei isomeren Verbindungen darstellen, deren Verschiedenheit auf der spiranartigen Konfiguration des Säurerestes beruht. Man hoffte, diese Isomeren durch fraktionierte Kristallisation trennen zu können, doch mußte hiervon Abstand genommen werden, da sich die Löslichkeitsverhältnisse, wie in Nr. 17 mitgeteilt wurde, als zu ungünstig herausstellten. Deshalb versuchte ich durch fraktionierte Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel diese Trennung zu bewerkstelligen und zwar verfuhr ich folgendermaßen:

Eine bestimmte Menge Substanz (ca. 2—3 g) wurde in einem Meßkölbchen in absolutem Alkohol zu 25 ccm gelöst und die spezifische Drehung dieser Lösung bestimmt. Eine weitere abgewogene Probe des Esters wurde sodann in dem gleichen Kölbchen drei Minuten lang mit eiskaltem Alkohol extrahiert. Der hierbei hinterbliebene Rückstand wurde darauf ebenfalls im Alkohol gelöst. Schließlich wurde

1) Die Abweichung vom berechneten Wert dürfte sich durch geringfügige Zersetzung infolge der Wasserempfindlichkeit der Substanz erklären. Hierfür spricht vor allem auch das deutliche Abfallen der Werte.

die spezifische Drehung der letztgenannten beiden Lösungen bestimmt, wobei die Konzentration der untersuchten Flüssigkeiten durch Verdampfen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck und Wägung des Rückstandes festgestellt wurde. Die Temperatur während der Drehungsbestimmung schwankte zwischen 22° und 24°. Die Berechnung der spezifischen Drehung wurde nach der Formel

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{\vartheta . l} = \frac{\alpha . 100}{c . l}$$

vorgenommen. Die nachfolgende Tabelle gibt die gefundenen und die berechneten Werte wieder. Daß die Werte nicht besonders gut übereinstimmen, dürfte wohl hauptsächlich an der Zersetzlichkeit der Verbindung liegen. Da es ja nicht möglich ist, den absoluten Alkohol völlig wasserfrei zu erhalten, wird je nach der Zeitdauer, die zur Festellung der Drehung nötig war, eine mehr oder minder kleine Zersetzung stattgefunden haben.

Spezifisches Drehvermögen des Di-4-Methyl-o-phenylenmenthyl-orthophosphates.

Untersuchtes Material	l	t	$c = \frac{p}{v}$	α_D	$[\alpha]_D$
Lösung in Alkohol: *2,5456* g Ester zu *25* ccm Alk.	1	22°	10,1824	— 1,80	— 17,68
	1	22°	10,1824	— 1,82	— 17,87
	2	22°	10,1824	— 3,45	— 16,94
	2	22°	10,1824	— 3,37	— 16,55
Versuch I. Auszug von *4,143* g Subst. zu *25* ccm Alkohol entsprechend *1,1202* g Subst. zu *10* ccm Alk.	1	22,6°	11,202	— 1,97	— 17,59
	1	22,6°	11,202	— 2,05	— 18,30
Lösung des Restes in Alkohol, entsprechend *2,015* g Subst. zu *10* ccm Alk.	1	22,5°	20,15	— 3,60	— 17,87
	1	22,5°	20,15	— 3,51	— 17,42
	1	22,5°	20,15	— 3,63	— 18,01
	1	22,5°	20,15	— 3,60	— 17,87
Versuch II. Auszug von *6,3887* g Subst. zu *25* ccm Alkohol, entsprechend *1,4180* g Subst. zu *10* ccm Alk.	1	24°	14,18	— 2,80	— 19,75
	1	24°	14,18	— 2,72	— 19,18
	1	24°	14,18	— 2,67	— 18,83
	1	24°	14,18	— 2,57	— 18,12
Lösung des Restes in Alkohol, entsprechend *1,444* g Subst. zu *10* ccm Alk.	1	24°	14,44	— 2,79	— 19,32
	1	24°	14,44	— 2,79	— 19,32
	1	24°	14,44	— 2,65	— 18,35
	1	24°	14,44	— 2,59	— 17,94

Mittelwerte der abgelesenen Beobachtungen:

Lösung des Esters in Alkohol $[\alpha]_D^{22^0} = -17{,}26$

Versuch I Auszug $[\alpha]_D^{22{,}6^0} = -17{,}95$

Versuch II Auszug $[\alpha]_D^{24^0} = -18{,}96$

Versuch I Lösung des Restes $[\alpha]_D^{22{,}5^0} = -17{,}82$

Versuch II Lösung des Restes $[\alpha]_D^{24^0} = -18{,}70.$

Die vorstehenden Werte berechtigen nicht zu dem Schluß, daß die Spaltung des Versuchsmaterials in optische Komponenten durch fraktionierte Extraktion gelungen ist.

B) Weitere Versuche mit substituierten Brenzcatechinen.

Nr. 20. Benzo-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid.

Das zu meinen Versuchen erforderliche ß-Hydronaphthochinon bereitete ich aus dem mir zur Verfügung gestellten technischen Naphthochinon der I. G.-Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst, durch Reduktion mit schwefliger Säure. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift von Liebermann und Jacobson[1]) und Ludwig Paul[2]). Die Verbindung schmolz bei 58°—59°, während die Literaturangaben auf 60° lauten.

Wie bereits im theoretischen Teil hervorgehoben ist, erfordert die Handhabung des ß-Hydro-naphthochinons (Benzo-brenzcatechins) große Vorsicht. Die von ihm hervorgerufenen Hautschädigungen machen sich zwar erst nach 5—6 Stunden bemerkbar, führen jedoch dann zu einem fast unerträglichen Brennen an den betreffenden Hautstellen. Ärztliche Behandlung ist unerläßlich, denn es zeigen sich schwere Veränderungen der Epidermis, die nach den Angaben des Schrifttums zu Vereiterungen führen.[3])

Man ließ molekulare Mengen von Benzo-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid aufeinander einwirken und zwar derart, daß das Phosphorpentachlorid langsam zu der benzolischen Lösung des ß-Hydro-naphthochinons hinzugegeben

1) A. **211,** 58 (1882).
2) Z. ang. **10,** 24 (1897).
3) Liebermann und Jacobson, A. **211,** 58 (1882).

wurde. Auf ein kurzes Erwärmen hin setzte eine lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, die gegen Ende der Reaktion durch schwaches Erhitzen im Wasserbad unterstützt wurde. Nach dem Abtreiben des Benzols blieb eine schwer bewegliche Flüßigkeit zurück, die nach einigen Tagen fest wurde. Da jedoch die Reinigung des Reaktionsproduktes ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitete, und die Versuche kurz vor Abschluß dieser Arbeit ausgeführt wurden, so verzichtete ich auf eine nähere Untersuchung der entstandenen Verbindung und begnügte mich mit der Feststellung, daß Benzo-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid sich miteinander ziemlich lebhaft umsetzen.

Nr. 21. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Mononitro-brenzcatechine.

a) 4-Nitro-brenzcatechin.

Eine abgewogene Menge von 4-Nitro-brenzcatechin[1]) wurde in benzolischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Die Umsetzung vollzieht sich nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Chlorwasserstoff-Abspaltung, wobei das Phosphorpentachlorid verschwindet. Wegen der geringen Menge an Material wurde das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen nicht aufgearbeitet, sondern lediglich dessen Spaltungsprodukte bei der Hydrolyse mit verdünnter Alkalilauge bestimmt. Es lieferte 4-Nitro-brenzcatechin, Phosphorsäure und Salzsäure.

b) 3-Nitro-brenzcatechin.

0,24 g 3-Nitrobrenzcatechin[2]) wurden in wenig Benzol gelöst und mit 0,40 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die Umsetzung wurde durch etwa halbstündiges Erhitzen über freier Flamme bewirkt. Die klare, tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wurde sodann mit Eiswasser zersetzt, wobei sich 3-Nitrobrenzcatechin, Phosphorsäure und Salzsäure bildeten.

1) M. **3**, 386 (1882).
2) M. **3**, 386, 1882).

Nr. 22. 3,5-Dinitro-brenzcatechin und Phosphorpentachlorid.

3,5-Dinitro-brenzcatechin wurde zuerst nach den Angaben von Nietzki[1]) dargestellt, doch ergab es sich, daß nachfolgende Methode schneller zum Ziele führt und außerdem ein reineres Endprodukt liefert.

Das nach der Vorschrift von Nietzki erhaltene 3,5-Dinitro-brenzcatechin-diacetat wird in doppelt normaler Natronlauge gelöst, wobei sich die Flüssigkeit tief rot färbt. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure bis zur sauren Reaktion verschwindet diese Färbung; es bildet sich dabei ein hellgelber Niederschlag, der abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen wurde; nach dem Trocknen auf dem Wasserbade schmolz er bei 160°. Eine einmalige Umkristallisation aus Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 164°, der mit den Angaben der Literatur übereinstimmt.

Versetzt man nun einen Teil dieser Substanz mit äquimolekularen Mengen Phosphorpentachlorid, so findet überhaupt keine Einwirkung statt. Weder Verreiben im Mörser, noch Erhitzen in Toluol oder Xylol führte zum Ziel. Nicht einmal über der freien Flamme war eine Umsetzung der beiden Ausgangsmaterialien zu erreichen.

1) B. **26**, 2183 (1893).

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Dezember 1925 begonnen und im Dezember 1927 abgeschlossen.

Herrn Privatdozenten Dr. Ludwig Anschütz, unter dessen Leitung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für die immer interessierte Unterstützung und Anteilnahme zu größtem Dank verpflichtet.

Es ist mir fernerhin eine angenehme Pflicht, meinen sämtlichen akademischen Lehrern, besonders Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers, für wertvolle Anregungen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Heinrich Otto Wenger, wurde am 24. Oktober 1902 in Marburg a. d. Lahn als Sohn des Kaufmanns Friedrich Wenger und seiner Ehefrau Lilli, geb. Wagner, geboren. Ich bin protestantischer Konfession und besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1909 bis Ostern 1912 besuchte ich die städtische Vorschule zu Marburg, von da ab das Realgymnasium zu Marburg, das ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Sommer-Semester 1921 studierte ich an der Philipps-Universität zu Marburg Mathematik und Naturwissenschaften, vom Winter-Semester 1921/22 bis Winter-Semester 1927/28 Chemie. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich am 28. I. 1924, das zweite am 4. XII. 1925. (Nr. des Verbandszeugnisses: 17 206). Das Rigorosum bestand ich am 23. Mai 1928. Seitdem bin ich als Privatassistent bei Herrn Privatdozenten Dr. L. Anschütz tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: Anschütz, v. Auwers, Bremer, Graf Degenfeld, Köppe, Krollpfeiffer, Merk, Meyer, Neumann, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel, Ziegler.